

酸化物, ハロゲン化物中希土類イオンにおける $4f^n-4f^{n-1}5d^1$ 遷移に

関するエネルギーシフトの起源の解明及びスペクトル解析

関西学院大学大学院理工学研究科

化学専攻 小笠原研究室 東浦 一樹

【緒言】近年, 省エネルギー・長寿命の観点から, 従来の蛍光灯よりも高い発光効率を示す白色 LED が照明用途として急速に普及している。この白色 LED は $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) に Ce^{3+} をドープした化合物である $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ を代表とする, 蛍光体中の希土類イオンの $f-d$ 遷移を利用したものである。更に希土類イオンの $f-d$ 遷移は白色 LED のみでなく, 様々なアプリケーションにも利用されている。そこで本研究では, 酸化物やハロゲン化物中に置換された希土類イオンの $f-d$ 遷移について, 第一原理計算である相対論 DV-X α 法及び相対論 DVME 法を用いて次の 4 つのテーマで解析を行った。

1. 酸化物及びハロゲン化物中 Ce^{3+} における $f-d$ 遷移エネルギーの red shift の起源
2. silicate 中希土類イオンにおける $f-d$ 遷移の解析
3. fluorite 型化合物中希土類イオンの系統的な解析
4. フッ化物中 Pr^{3+} における $4f^2-4f5d$ 遷移吸収スペクトルの予測

【計算手法】種々の結晶構造に関して, ドープされる希土類イオンを中心に, 第一近接アニオンのみを含めた数原子から成るクラスターモデルを構築した。また, 計算の目的に合わせて, 配位子のアニオンの代わりに点電荷を配置させた点電荷モデルや, クラスターモデルの周囲に結晶内のポテンシャルを再現するために点電荷を配置し, マーデルングポテンシャルを考慮したモデル等も構築した。これらのモデルについて相対論 DV-X α 法により分子軌道エネルギー及び $f-d$ 遷移エネルギーを求め, 得られた波動関数から, 相対論 DVME 法による配置間相互作用計算(CI)で系の多電子系波動関数や多重項エネルギーを算出した。更に得られた多電子系波動関数から振動子強度の計算を行い, これをガウス関数で畳み込むことによって理論吸収スペクトルとした。全ての計算において, 交換-相関ポテンシャルには相対論的 VWN ポテンシャルを用いた。

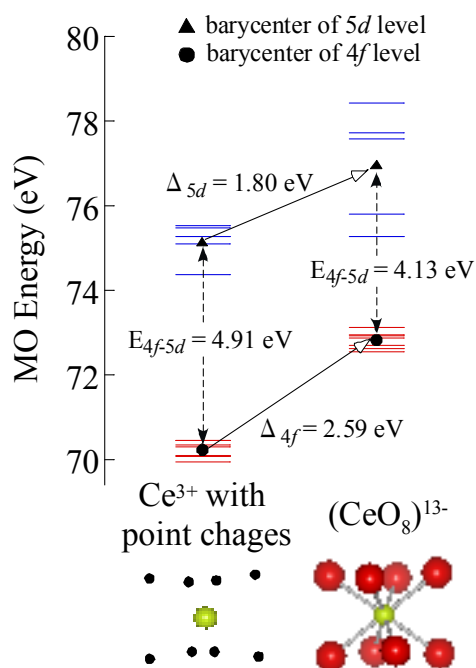


図 1. $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ における点電荷モデル(左)とクラスターモデル(右)の $4f$ 及び $5d$ 主成分軌道, および $4f-5d$ 遷移エネルギー

【結果と考察】ここでは上記のテーマ 1 における, YAG を始めとする garnet 型結晶中に置換した Ce^{3+} の計算結果について示す。この Ce^{3+} における $4f$ - $5d$ 遷移エネルギーについて, Ce^{3+} 孤立イオンにおける $4f$ - $5d$ 遷移エネルギーと化合物中 Ce^{3+} における $4f$ - $5d$ 遷移エネルギーの差は red shift(D)と定義され, 母体結晶によってこの長波長シフトの値は様々である。この red shift について, Dorenbos は系統だった解析から, 次式の様な経験式を得ている¹⁾。

$$D = \varepsilon_c + \frac{\varepsilon_{cfs}}{r} - 1890 \text{ cm}^{-1}$$

ここで ε_c は Ce^{3+} 孤立イオンにおける $5d$ 軌道エネルギーの重心と化合物中 Ce^{3+} の $5d$ 軌道エネルギーの重心の差である centroid shift、 ε_{cfs} は $5d$ 軌道の結晶場分裂幅である。更に Dorenbos は centroid shift について, 中心 Ce^{3+} と配位子との共有結合性の効果によるものであると説明している。しかし分子軌道理論に基づくと, 共有結合性の効果は逆に $5d$ 軌道エネルギーを増加させ, 短波長シフトを引き起こす結果となることが予想される。そこでこの矛盾を解明するために, YAG: Ce^{3+} におけるクラスターモデル及び点電荷モデルの $4f$, $5d$ 軌道エネルギー準位図を比較した(図 1)。図 1 において点電荷モデルと比較してクラスターモデルでは $5d$ 軌道エネルギーが上昇している。モデルの違いは共有結合性の効果の有無を表しているため, この結果は分子軌道理論に矛盾しない。ここで, $4f$ - $5d$ 遷移エネルギーが減少し, centroid shift が生じる理由については, $5d$ 軌道エネルギーに比べて $4f$ 軌道エネルギーの方が相対的に大きく増加することが原因であることが図 1 より明らかである。そしてクラスターモデルにおける各イオンの有効電荷の解析の結果, $4f$ 軌道エネルギーの大きな増加は配位子から中心 Ce^{3+} への電荷移動によるものであることが明らかとなった。ここで図 2 に示されるように, 他の garnet 型結晶における配位子から Ce への電荷移動量と, centroid shift の相関を調べると, 両者の間に正の相関があることがわかる。つまり centroid shift は電荷移動量に依存し, 電荷移動量が多いほど centroid shift, そして遷移エネルギーの red shift が大きくなることが明らかとなった。

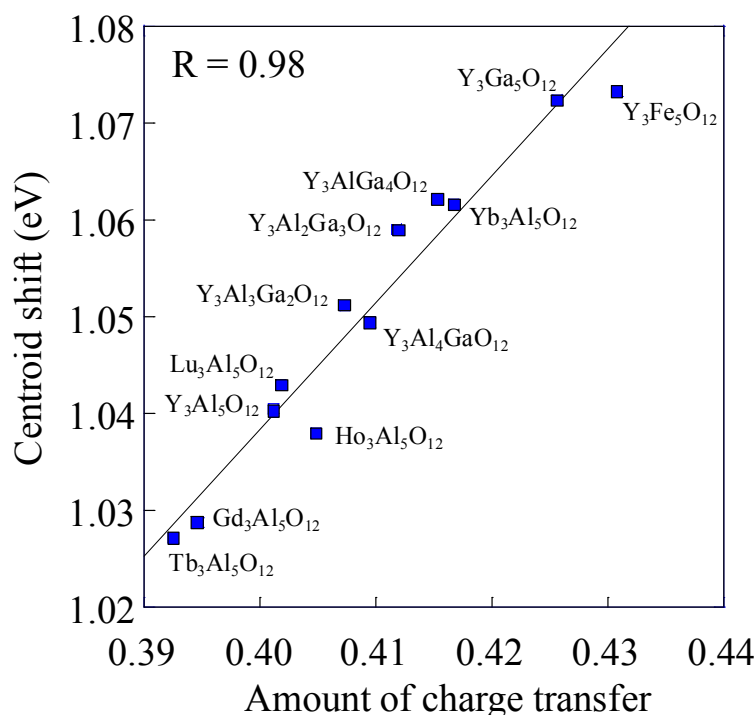


図 2. 各 garnet 型結晶における, 配位子から Ce^{3+} への電荷移動量と centroid shift の相関図

1) P. Dorenbos, J. Lumin., **99**, 283 (2002)